

**PAT-NO:** JP02002179630A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2002179630 A  
**TITLE:** POLYAMINO-FLUORENE DERIVATIVE

**PUBN-DATE:** June 26, 2002

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
MIKI, TETSUZO	N/A
KIMURA, TOSHIHIDE	N/A
NAKANISHI, NAOKO	N/A
KOMATSU, SHIHOKO	N/A
KUSANO, SHIGERU	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
HODOGAYA CHEM CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP2001301076

**APPL-DATE:** September 28, 2001

**PRIORITY-DATA:** 2000296908 (September 28, 2000)

**INT-CL (IPC):** C07C211/61 , H05B033/14 , H05B033/22

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a thermally stable charge-transporting material conveniently carrying out a deposition process since it has excellent heat resistance against decomposition, and electrically and chemically stable since it has a high glass transition point, in the application for an organic electroluminescent element, or the like.

**SOLUTION:** A polyamino-fluorene derivative expressed by formula [1] is used as the charge-transporting material. Further, this thermally stable charge- transporting material is used for an organic electroluminescent element.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-179630

(P2002-179630A)

(43)公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 07 C 211/61  
H 05 B 33/14  
33/22

識別記号

F I

C 07 C 211/61  
H 05 B 33/14  
33/22

テ-マコ-ト<sup>\*</sup>(参考)  
3 K 0 0 7  
B 4 H 0 0 6  
D

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全16頁)

(21)出願番号 特願2001-301076(P2001-301076)  
(22)出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)  
(31)優先権主張番号 特願2000-296908(P2000-296908)  
(32)優先日 平成12年9月28日(2000.9.28)  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005315  
保土谷化学工業株式会社  
神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2  
(72)発明者 三木 鉄藏  
茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化  
学工業株式会社筑波研究所内  
(72)発明者 木村 傑秀  
茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化  
学工業株式会社筑波研究所内  
(72)発明者 中西 直子  
茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化  
学工業株式会社筑波研究所内

最終頁に続く

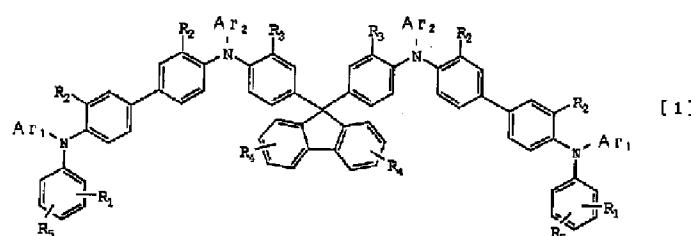
(54)【発明の名称】 ポリアミノフルオレン誘導体

(57)【要約】

【課題】 有機電界発光素子などの用途に、優れた  
分解耐熱性を有していて蒸着プロセスが行いやすく、か  
つガラス転移点が高く電気的・化学的に安定な耐熱性電  
荷輸送材料を提供すること。

【解決手段】 [化1]式で表されるポリアミノフルオ  
レン誘導体を電荷輸送材料に使用する。また有機電界発  
光素子にこの耐熱性電荷輸送材料を使用する。

【化1】

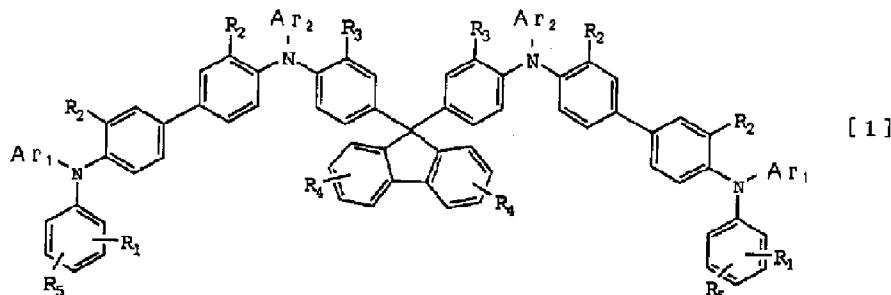


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕で表されるポリアミノフル\*

\* オレン誘導体。

【化1】



〔式中、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ はそれぞれ独立に置換もしくは無置換の炭素環式芳香族環基（炭素数6以上）、置換もしくは無置換の複素環式芳香族環基または置換もしくは無置換の炭素環式脂肪族環基（環を構成する炭素数5以上）を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数1～8）、アルコキシ基（炭素数1～8）を表し、 $R_4$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数1～8）、アルコキシ基（炭素数1～8）、アミノ基、モノアルキル（炭素数1～4）アミノ基、モノアリール（炭素数6～18）アミノ基、ジアルキル（炭素数1～4）アミノ基またはジアリール（炭素数6～18）アミノ基を表し、 $R_5$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数1～8）、アルコキシ基（炭素数1～8）、無置換の炭素環式芳香族環基またはジアルキル（炭素数1～4）アミノ基もしくはジアリール（炭素数6～18）アミノ基で置換された炭素環式芳香族環基を表す。〕

【請求項2】 前記した一般式〔1〕中 $Ar_1$ および $Ar_2$ ※

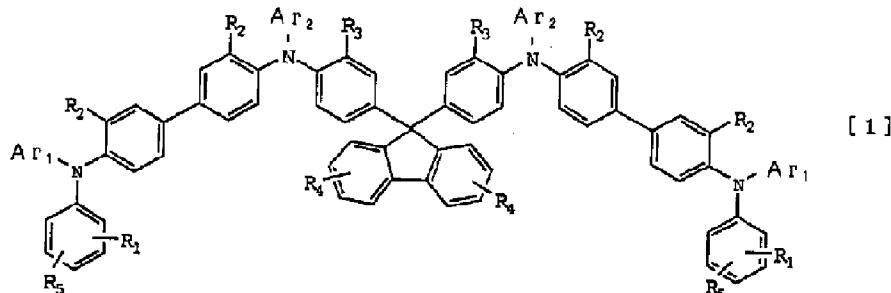
※2のうちの少なくとも一方が無置換の炭素環式芳香族環基（炭素数6～10）の場合に、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ のうちの少なくとも一つがアルキル基（炭素数1～8）またはアルコキシ基（炭素数1～8）である、請求項1記載のポリアミノフルオレン誘導体。

20 【請求項3】 前記した一般式〔1〕中 $Ar_1$ および $Ar_2$ のうちの少なくとも一方が無置換の炭素環式芳香族環基（炭素数6～10）の場合に、 $R_4$ および $R_5$ のうちの少なくとも一方がジアリール（炭素数6～18）アミノ基である、請求項1～請求項2記載のポリアミノフルオレン誘導体。

【請求項4】 前記した一般式〔1〕中の $Ar_1$ および $Ar_2$ のうちの少なくとも一方が、置換もしくは無置換の炭素環式芳香族環基（炭素数11～18）である請求項1～請求項3記載のポリアミノフルオレン誘導体。

【請求項5】 一般式〔1〕で表される構造を有することを特徴とする耐熱性電荷輸送材料。

【化2】



〔式中、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ はそれぞれ独立に置換もしくは無置換の炭素環式芳香族環基（炭素数6以上）、置換もしくは無置換の複素環式芳香族環基または置換もしくは無置換の炭素環式脂肪族環基（環を構成する炭素数5以上）を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数1～8）、アルコキシ基（炭素数1～8）、アミノ基、モノアルキル（炭素数1～4）アミノ基、モノアリール（炭素数6～18）アミノ基、ジアルキル（炭素数1～4）アミノ基またはジアリール（炭素数6～18）アミノ基を表し、 $R_5$ は

★アルコキシ基（炭素数1～8）を表し、 $R_4$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数1～8）、アルコキシ基（炭素数1～8）、アミノ基、モノアルキル（炭素数1～4）アミノ基、モノアリール（炭素数6～18）アミノ基、ジアルキル（炭素数1～4）アミノ基またはジアリール（炭素数6～18）アミノ基を表し、 $R_5$ は

水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数1～8）、アルコキシ基（炭素数1～8）、無置換の炭素環式芳香族環基またはジアルキル（炭素数1～4）アミノ基もしくはジアリール（炭素数6～18）アミノ基で置換された炭素環式芳香族環基を表す。】

【請求項6】 前記した一般式〔1〕中Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>のうちの少なくとも一方が無置換の炭素環式芳香族環基（炭素数6～10）の場合に、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>のうちの少なくとも一つがアルキル基（炭素数1～8）またはアルコキシ基（炭素数1～8）である、請求項5記載の耐熱性電荷輸送材料。

【請求項7】 前記した一般式〔1〕中Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>のうちの少なくとも一方が無置換の炭素環式芳香族環基（炭素数6～10）の場合に、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>のうちの少なくとも一方がジアリール（炭素数6～18）アミノ基である、請求項5～請求項6記載の耐熱性電荷輸送材料。

【請求項8】 前記した一般式〔1〕中のAr<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>のうちの少なくとも一方が、置換もしくは無置換の炭素環式芳香族環基（炭素数11～18）である請求項5～請求項7記載の耐熱性電荷輸送材料。

【請求項9】 請求項5～8記載の耐熱性電荷輸送材料を用いたことを特徴とする耐熱性有機電界発光素子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は蒸着プロセス耐熱性に優れた化合物、およびその化合物を用いた電荷輸送材料、有機電界発光素子に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】電子製品の材料化合物、特に有機電界発光素子の電荷輸送材料として、分子中にトリフェニルアミンの4量体の構造を部分的に含む多様な構造の化合物が提案されている。（特開平7-126226号公報、特開平7-126615号公報）

\*

\*【0003】またフルオレンの部分構造を有するトリフェニルアミンの二量体が、有機電界発光素子の材料として提案されている。（特許第3079909号）

##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】有機電界発光素子の応用分野が拡大してきたことに伴い、製品の素子性能として100°Cを越える耐熱性が求められるようになってきたが（有機LED素子の残された重要課題と実用化技術、p4、有機エレクトロニクス材料研究会、1999）、10 100°Cを越える耐熱性を満足させるためにはおおむね140°Cを越えるガラス転移点を有する化合物が必要とされる。

【0005】また有機電界発光素子の製造に際しては、蒸着温度を上げることによって蒸着時間を短縮することが可能なので、蒸着プロセス時の耐熱性が高いことが材料化合物に求められている。化合物が分解する温度付近で蒸着プロセスを行うと、化学的に均一な機能性膜が作製できず、有機電界発光素子の特性は大きく低下する。

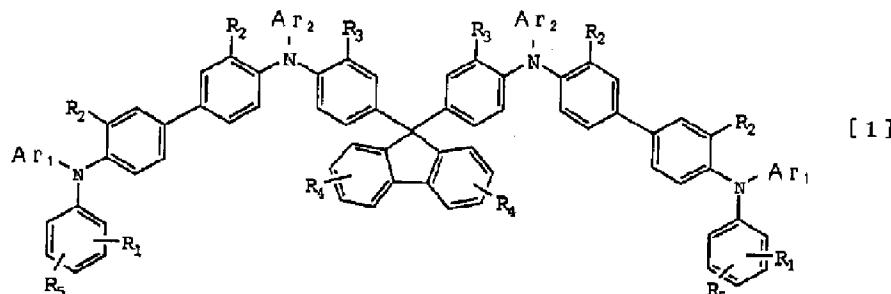
【0006】本発明はガラス転移点が高く、しかも蒸着プロセス時の耐熱性が高い化合物を耐熱性電荷輸送材料として提供すること、またその材料の使用によって優れた特性を有する耐熱性有機電界発光素子を提供することを目的としている。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記した二つの要件を同時に満足する化合物を探索した結果、一般式〔1〕で表される化合物が150°Cを越える高いガラス転移点を有し、しかも熱的に安定であることを見出して本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、一般式〔1〕で表されるポリアミノフルオレン誘導体である。

##### 【0008】

##### 【化3】



【0009】〔式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>はそれぞれ独立に置換もしくは無置換の炭素環式芳香族環基（炭素数6以上）、置換もしくは無置換の複素環式芳香族環基または置換もしくは無置換の炭素環式脂肪族環基（環を構成す※50

※る炭素数5以上）を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数1～8）、アルコキシ基（炭素数1～8）を表し、R<sub>4</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数1～

8)、アルコキシ基(炭素数1~8)、アミノ基、モノアルキル(炭素数1~4)アミノ基、モノアリール(炭素数6~18)アミノ基、ジアルキル(炭素数1~4)アミノ基またはジアリール(炭素数6~18)アミノ基を表し、R<sub>5</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基(炭素数1~8)、アルコキシ基(炭素数1~8)、無置換の炭素環式芳香族環基またはジアルキル(炭素数1~4)アミノ基もしくはジアリール(炭素数6~18)アミノ基で置換された炭素環式芳香族環基を表す。】

【0010】また、本発明は一般式【1】で表される構造を有することを特徴とする耐熱性電荷輸送材料であり、さらに、その耐熱性電荷輸送材料を用いたことを特徴とする耐熱性有機電界発光素子である。

【0011】本発明の一般式【1】で表されるポリアミノフルオレン誘導体中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>で表される基としては次のような基が挙げられる。置換もしくは無置換の炭素環式芳香族環基としては、フェニル基、ビフェニリル基、トリフェニリル基、テトラフェニリル基、クロロフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、メトキシフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メチル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレン基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ビレニル基、クリセニル基、ビセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルピセニル基、コロネニル基等がある。

【0012】次に、置換もしくは無置換の複素環式芳香族環基としては、チエニル基、フリル基、ピロリル基、\*

\*イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フララジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリ基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリ基、ベンゾオキサゾリ基、ベンゾイミダゾリ基、メチルピリジル基、シアノピリジル基等がある。

【0013】また、置換もしくは無置換の炭素環式脂肪族環基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボレニル基、アマンチル基等がある。

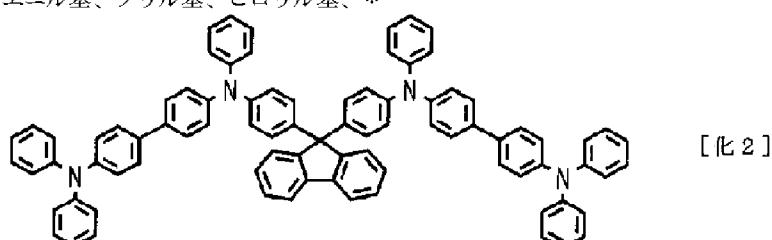
【0014】本発明のポリアミノフルオレン誘導体の一般式【1】中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>で表される基のうちの少なくとも一方が無置換の炭素環式芳香族環基(炭素数6~10)である場合には、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>のうちの少なくとも一つがアルキル基(炭素数1~8)またはアルコキシ基(炭素数1~8)であることが好ましく、またR<sub>2</sub>およびR<sub>5</sub>のうちの少なくとも一方がジアリール(炭素数6~18)アミノ基であることが好ましい。

【0015】また、より好ましいものは一般式【1】中のAr<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>のうちの少なくとも一方が、置換もしくは無置換の炭素環式芳香族環基(炭素数11~18)である場合である。

【0016】本発明の一般式【1】で表される誘導体の具体的化合物である、【化2】式で表される無置換のトリフェニルアミンの4量体は、

【0017】

【化4】



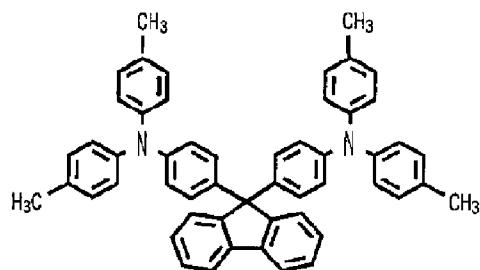
【0018】分解耐熱性が470°Cという高い温度を有しながら、161°Cという高いガラス転移点を示す。

【化2】式は特開平7-126226号公報に例示されているが、合成方法や物性値、さらには分解耐熱性やガラス転移点についての記載は無い。この高いガラス転移※

※点については、【化3】式で表されるフルオレン部分構造を含むトリフェニルアミンの2量体の化合物、

【0019】

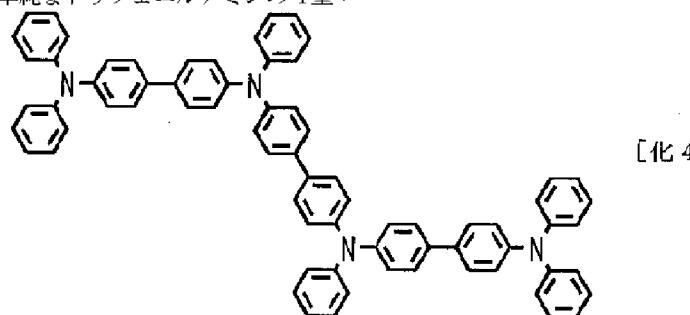
【化5】



【化3】

【0020】のガラス転移点文献値 (IEEE TRANSACTION S ON ELECTRON DEVICES, 1302-1306, VOL. 44, NO. 8, AUGUST 1997) である 111℃ や、フルオレン構造を含まない

【化4】式で表される単純なトリフェニルアミンの4量\*



【化4】

【0022】のガラス転移点 142℃ や、同じく 5 量体の 145℃ よりも高く勝っている。

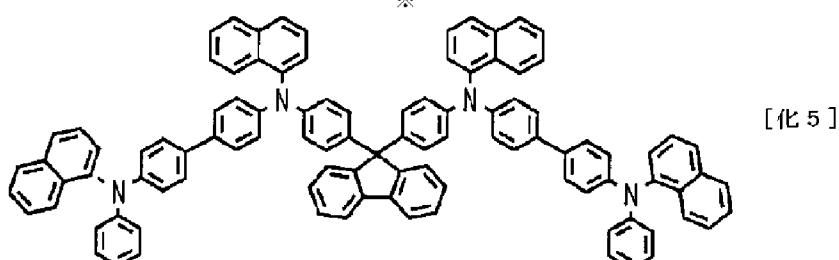
【0023】さらに本発明においては、【化2】式で表される化合物のフェニル基を、置換フェニル基、炭素数の多い炭素環式芳香族環基または複素環式芳香族環基に換えることによって、ガラス転移点をさらに上げることができる。

※

※【0024】例えば【化2】式の化合物のフェニル基 4 個をナフチル基に換えた、本発明の【化5】式で表される化合物のガラス転移点は 171℃ であり、【化2】式の化合物よりさらに高いガラス転移点を示した。

【0025】

【化7】



【化5】

【0026】本発明の化合物はウルマン反応をおこなうことで合成できる。さらに晶析や吸着、カラムクロマトグラフィーを行うことによって精製でき、高純度品を得ることができる。

【0027】本発明の一般式 [1] で表されるポリアミ★

★ノフルオレン誘導体の具体的化合物を【表1】～【表3】に示した。

40 【0028】

【表1】

9  
〔表1〕

化合物 No.	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
化2	フェニル	フェニル	H	H	H	H	H
化5	1-ナフチル	1-ナフチル	H	H	H	H	H
化7	フェニル	フェニル	H	H	メチル	H	H
化9	4-メチル フェニル	フェニル	4-メチル	H	H	H	H
化10	フェニル	4-t-ブチル フェニル	4-t-ブチル	H	H	H	H
化11	4-t-ブチル フェニル	フェニル	4-t-ブチル フェニル	H	H	H	H
化12	フェニル	2-メチル-4-メトキシ フェニル	2-メチル-	H	H	H	4-メトキシ
化13	1-ナフチル	1-ナフチル	H	メチル	H	H	H
化14	2-ナフチル	2-ナフチル	4-メトキシ	H	メトキシ	H	H
化15	1-ナフチル	1-ナフチル	H	クロロ	H	H	H
化16	フェニル	フェニル	H	H	H	H	4-ジフェニルアミノフェニル
化17	フェニル	フェニル	H	H	H	3-ジフェニルアミノ-6-ジフェニルアミノ	H

【0029】

\* \* 【表2】

11  
【表2】

12

化合物 No.	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
化8	1-ビレニル	1-ビレニル	H	H	H	H	H
化18	9-アントラニル	フェニル	H	メチル	H	H	H
化19	フェニル	9-アントラニル	t-ブチル	H	t-ブチル	H	H
化20	9-フェナントレニル	9-フェナントレニル	H	H	H	H	H
化21	フェニル	4-ビフェニリル	4-フェニル	H	H	H	H
化22	フェニル	4-ビフェニルフェニル	4-ビフェニル	H	H	H	H
化23	5-アセナフテニル	5-アセナフテニル	H	H	H	H	H
化24	5-ナフタゼニル	フェニル	H	H	H	H	H
化25	6-クリセニル	フェニル	H	H	H	H	H
化26	4-ビフェニリル	4-ビフェニリル	4-フェニル	H	H	H	H
化27	9-アントラニル	フェニル	H	H	H	H	4-ジフェニルアミノフェニル
化28	1-ビレニル	フェニル	H	H	H	3-ジフェニルアミノ-6-ジフェニルアミノ	H

【0030】

\* \* 【表3】

13  
〔表3〕

14

化合物 No.	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
化29	3-キノリル	3-キノリル	H	H	H	H	H
化30	5-インドリル	5-インドリル	H	H	H	H	H
化31	5-ベンゾフ リル	5-ベンゾフ リル	H	H	H	H	H
化32	5-ベンゾチ エニル	5-ベンゾチ エニル	H	H	H	H	H
化33	5-ベンゾチ アブリル	フェニル	H	H	H	H	H
化34	3-ピリジル	3-ピリジル	4-t-ブチル	H	4-t-ブチル	H	H
化35	2-チエニル	2-チエニル	H	H	H	H	H
化36	2-フリル	2-フリル	H	H	H	H	H
化37	シクロヘキ シル	シクロヘキ シル	H	H	H	H	H
化38	シクロヘキ シル	シクロヘキ シル	4-t-ブチル	H	t-ブチル	H	H
化39	シクロベン チル	シクロベン チル	4-メチル	メチル	メチル	H	H
化40	3-ピリジル	シクロヘキ シル	H	H	H	H	H

【0031】本発明のポリアミノフルオレン誘導体の仕事関数は5.1～5.6 eVであり、電荷輸送材料として使用するのに十分な特性を有している。

【0032】本発明のポリアミノフルオレン誘導体が、単純なトリフェニルアミンの4量体を顕著に上回る高いガラス転移点を示す理由、また本発明の化合物がヘテロな骨格構造を有する化合物の中では顕著に熱的に安定である理由は、本発明の化合物がフルオレン構造を有しているためと考えられる。その結果、蒸着プロセス時の高温に耐えることができ、容易に有機電界発光素子を作製することができる。またガラス転移点が高いために、電荷輸送材料として形成された機能膜は安定である。さらに有機電界発光素子や電子写真用感光体に使用された場合は、高温環境下や発熱環境下において優れた安定性を発揮することが可能になる。

### 【0033】

【発明の実施の形態】以下本発明のポリアミノフルオレン誘導体の製造方法および物性について、実施例により具体的に説明する。

### 【0034】

\* 【実施例】【実施例1】4, 4'-(9-フルオレニリデン)ビス(N-(4'''-フェニルアミノ-4"-ビフェニル)アニリン)8.4 g (10 mmol)、ヨードベンゼン10.2 g (50 mmol)、無水炭酸カリウム8.3 g (60 mmol)、銅粉0.64 g (10 mmol)、トリデカン100 mLを混合し、窒素雰囲気下で還流して10時間反応させた。反応生成物をトルエン120 mLで抽出し、不溶分を沪別した。沪液を濃縮乾固して粗製物を得て、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ40 ィーによって精製した。精製によって得られた白色粉体は5.4 gで、収率は47%、融点は186～220°Cであった。

【0035】得られた白色粉体について、NMRで化学構造を同定した。測定結果は【図1】<sup>13</sup>C-NMRの通りであった。

【0036】【図1】の<sup>13</sup>C-NMRにおいて、化合物を構成する84個の芳香族炭素に相当する26ピークのうち、24個の芳香族炭素ピーク(120.03, 122.71, 123.20, 123.97, 124.13, 124.21, 124.41, 125.20, 12

6, 14, 127, 16, 127, 29, 127, 5  
1, 128, 12, 128, 83, 128, 92, 12  
9, 13, 134, 62, 139, 77, 139, 9  
4, 145, 91, 146, 45, 146, 58, 14  
7, 58, 151, 40 ppm) と、フルオレンの9位  
の脂肪族炭素ピーク (64, 56 ppm) を検出した。

【0037】さらに、得られた白色粉体について元素分析を実施した結果は次の通りであった。

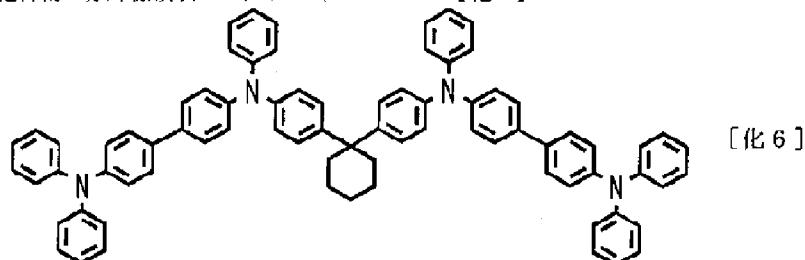
理論値 (炭素89.6%) (水素5.5%) (窒素4.9%)

実測値 (炭素89.5%) (水素5.6%) (窒素4.4%)

以上の<sup>13</sup>C-NMRおよび元素分析の結果を総合して、【化2】式の構造を同定した。

【0038】【実施例2】実施例1と同様な方法で、4, 4'-(9-フルオレニリデン)ビス(N-(4'''-フェニルアミノ-4''-ビフェニル)アニリン)に1-ヨードナフタレンを反応させ、融点184～215°Cの淡黄白色の粉体として、【化5】式で表される化合物を得た。

【0039】この化合物の赤外線吸収スペクトル (KBr\*)



【0045】【実施例3】本発明のポリアミノフルオレン誘導体と、比較例で合成したトリフェニルアミン4量体構造を有する類似の電荷輸送材料化合物について、DSC(示差走査熱量計、マックサイエンス製)によってガラス転移点を測定し、比較した。【化2】式の化合物の測定結果を【図4】に、【化5】式の化合物の測定結果を【図5】に、【化3】式の化合物の測定結果を【図6】に示した。

※

【化2】式の本発明実施例1の化合物

【化5】式の本発明実施例2の化合物

【化4】式の比較例2の化合物

【化6】式の比較例3の化合物

【0048】以上の結果から本発明のポリアミノフルオレン誘導体が、比較例で合成した類似のトリフェニルアミン4量体群に比べて、高いガラス転移点を有することが明白である。

【0049】【実施例4】本発明のポリアミノフルオレ

★【化2】式の本発明実施例1の化合物

【化6】式の比較例3の化合物

【0050】以上の結果から本発明のフルオレン構造を含む化合物が、特開平7-126226号公報実施例3

\* r-錠剤法) 測定結果を【図2】に示す。

【0040】【比較例1】特許第3079909号公報の実施例1に記載された【化3】式の化合物を、実施例1と同様な方法で4, 4'-(9-フルオレニリデン)ジアニリンにヨードトルエンを反応させて得た。得られた白色粉体について、マススペクトル(島津製作所)で分子量を測定した。C I-MS測定の結果は【図3】の通りであった。

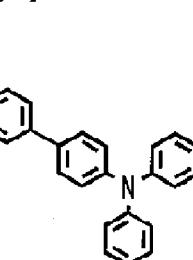
【0041】【図3】のC I-MS測定により、分子量10709に相当する親ピークを検出して得られた白色粉体が【化3】式の構造であると同定した。

【0042】【比較例2】特開平7-126226号公報の実施例1の化合物を、その実施例に記載された方法で合成し、融点240～244°Cの淡黄白色の粉体として、【化4】式の化合物を得た。

【0043】【比較例3】特開平7-126226号公報の実施例3の化合物を、その実施例に記載された方法で合成して、融点160～183°Cの白色粉体として【化6】式の化合物を得た。

20 【0044】

【化8】



30※【0046】【図6】に示したように、比較例1で合成した、特許第3079909号公報実施例1記載の化合物は、融解後の冷却時に結晶化を起こしてガラス転移を示さなかった。他の化合物については、DSCの測定結果よりガラス転移点を求めた。ガラス転移点測定結果は次の通りである。

【0047】

ガラス転移点 : 161°C

ガラス転移点 : 171°C

ガラス転移点 : 142°C

ガラス転移点 : 138°C

★<sup>+</sup>誘導体について窒素気流シリンドーと電気炉、液体クロマトグラフィーを用いて、分解耐熱性を測定した。比較のために非共役型の分子構造を有する類似の電荷輸送材料についても測定を行った。分解耐熱性は、30分間に化合物の1%が分解する最低温度で示した。

分解耐熱性 : 470°C

分解耐熱性 : 279°C

☆記載の類似のヘテロな骨格構造を有する化合物と比べて、研著に高い分解耐熱性を有することが明白である。

【0051】〔実施例5〕本発明のポリアミノフルオレン誘導体について、表面分析計AC1(理研計器製)で\*

\*仕事関数を測定し、一般的な正孔輸送材料と比較した。  
測定結果を次に示す。

〔化2〕式の本発明実施例1の化合物

仕事関数 : 5.4 eV

〔化4〕式の比較例2の化合物

仕事関数 : 5.3 eV

〔化6〕式の比較例3の化合物

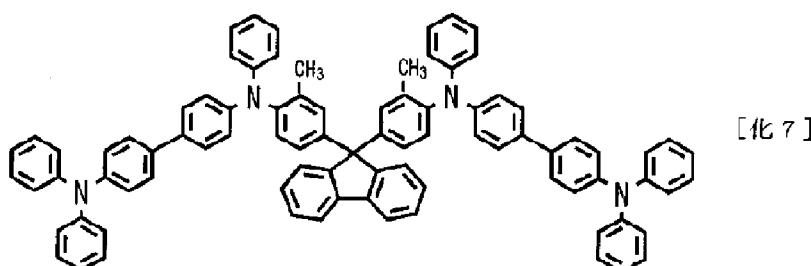
仕事関数 : 5.4 eV

この結果から、本発明の化合物は従来の正孔輸送材料と同程度の仕事関数を有しており、正孔輸送材料として適性であるといえる。

※(4'’’-フェニルアミノ-4”-ビフェニル)トルイジン)にヨードベンゼンを反応させて〔化7〕式の化合物を得た。

【0052】〔実施例6〕実施例1と同様な方法で、

4, 4'-(9-フルオレニリデン)ビス(N-  
※10 【0053】

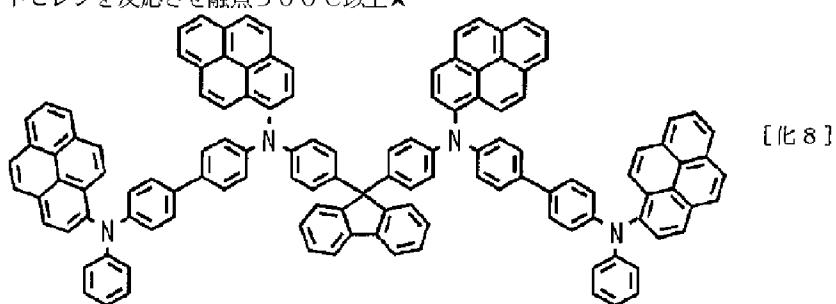


【0054】〔実施例7〕実施例1と同様な方法で、  
4, 4'-(9-フルオレニリデン)ビス(N-  
(4'’’-フェニルアミノ-4”-ビフェニル)アニ  
リン)に1-ヨードビレンを反応させ融点300℃以上★

★の黄色粉体として、〔化8〕式の化合物を得た。

【0055】

【化10】



【0056】この化合物の赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)を〔図7〕に示す。

☆【図2】〔化5〕式の実施例2の化合物を測定した赤外線吸収スペクトル図である。

【0057】

【図3】〔化3〕式の比較例1の化合物を測定したC I -MS図である。

【発明の効果】本発明のポリアミノフルオレン誘導体は分解耐熱性が高いため蒸着プロセスが行いやすく、有機電界発光素子用の材料として適している。またガラス転移点が従来の電荷輸送材料化合物より高いので、作製した機能膜が電気的・化学的に安定である。したがって、本発明の耐熱性電荷輸送材料を使用した耐熱性有機電界発光素子は、優れた環境安定性を発揮する。

40 【図4】〔化2〕式の実施例1の化合物を測定したD S C図である。

【図面の簡単な説明】

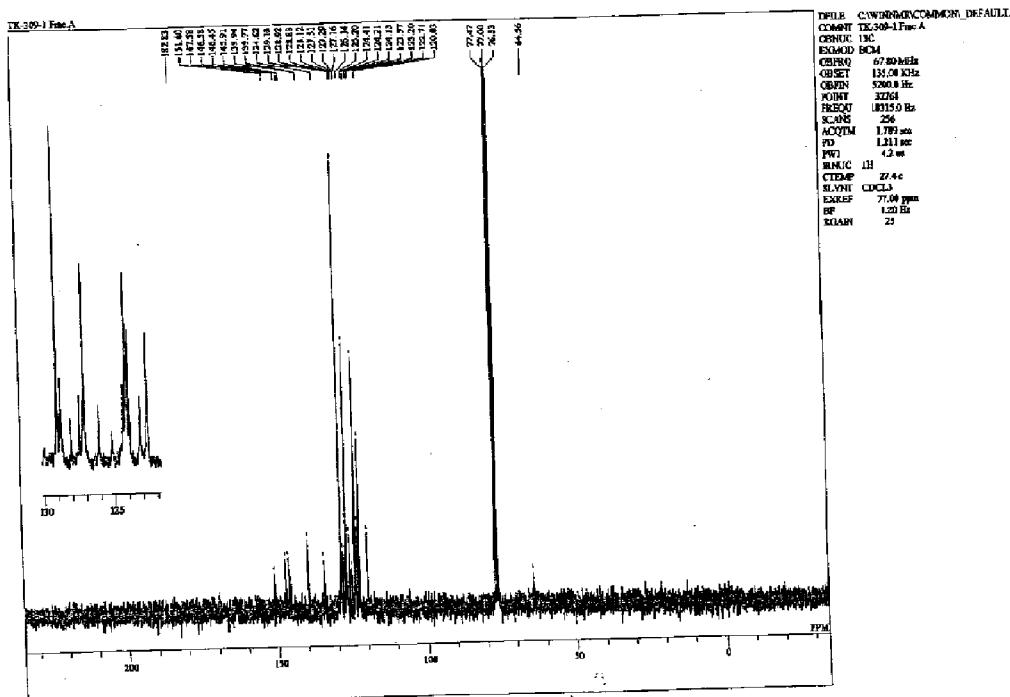
【図5】〔化5〕式の実施例2の化合物を測定したD S C図である。

【図6】〔化3〕式の比較例1の化合物を測定したD S C図である。

【図7】〔化8〕式の実施例7の化合物を測定した赤外線吸収スペクトル図である。

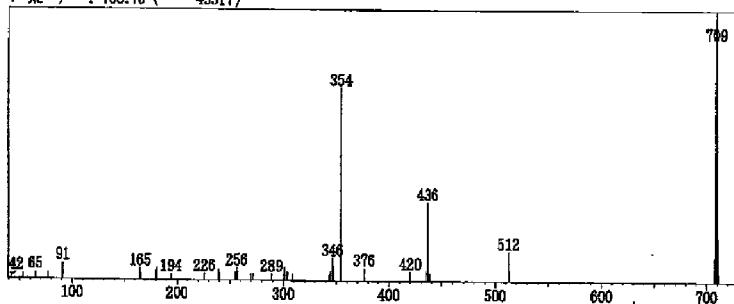
【図1】〔化2〕式の実施例1の化合物を測定した13C-NMR図である。

【図1】

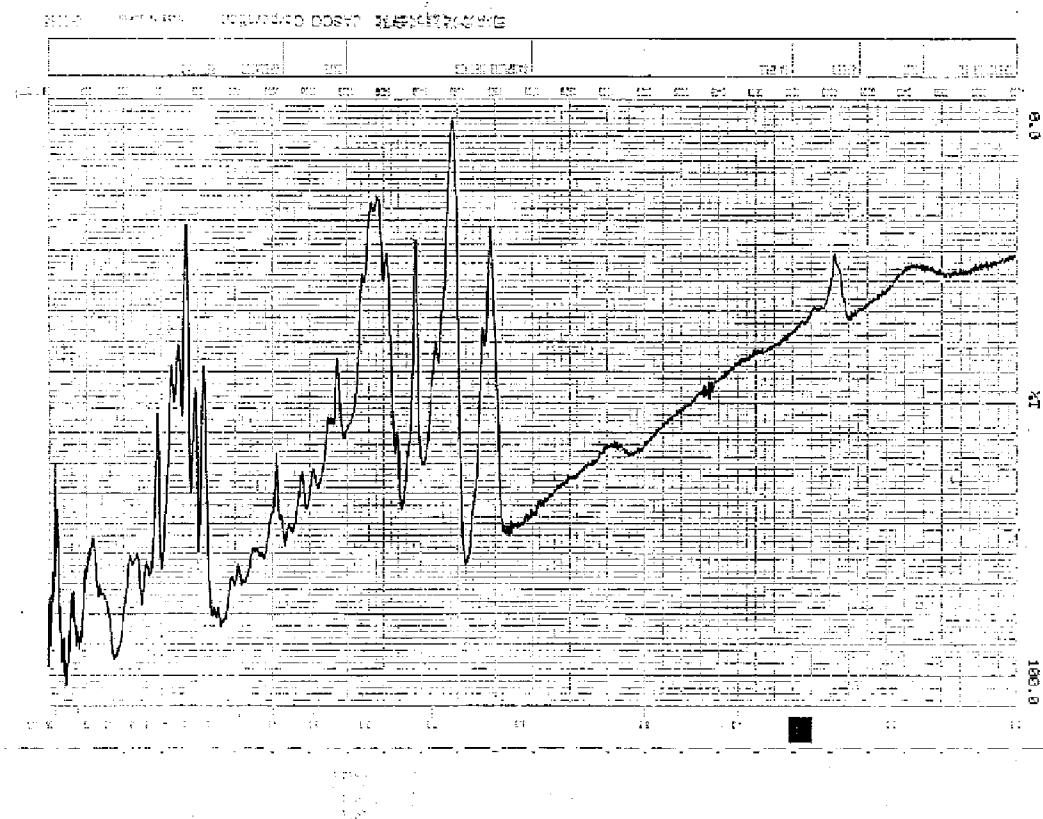


【図3】

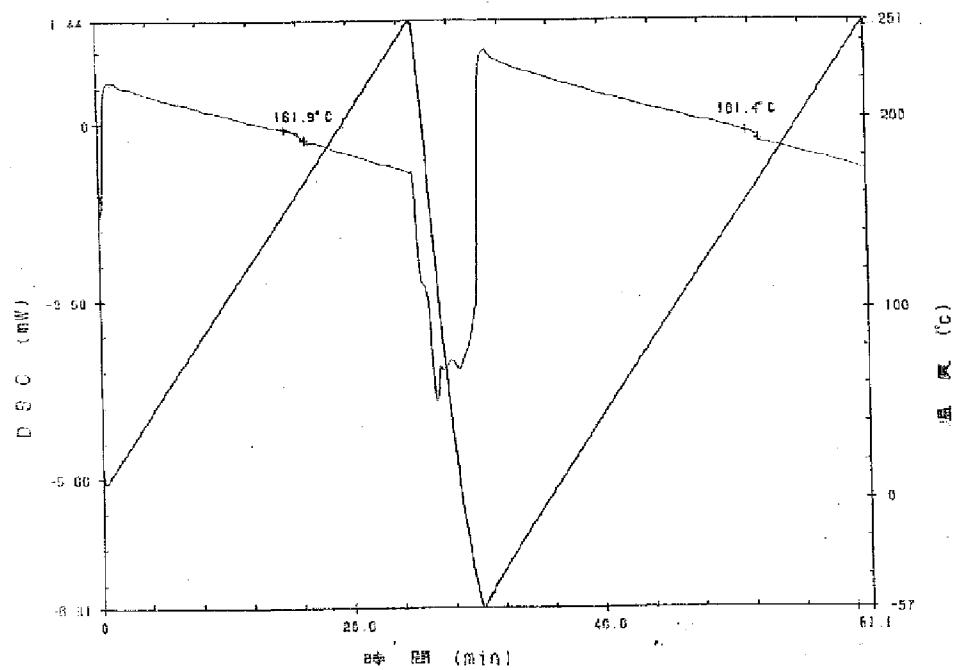
スキャン番号 : 1350 ハックラント : 841  
 ピーク数 : 43 保持時間 : 11.252  
 ハーク : 708.75 (-49317)



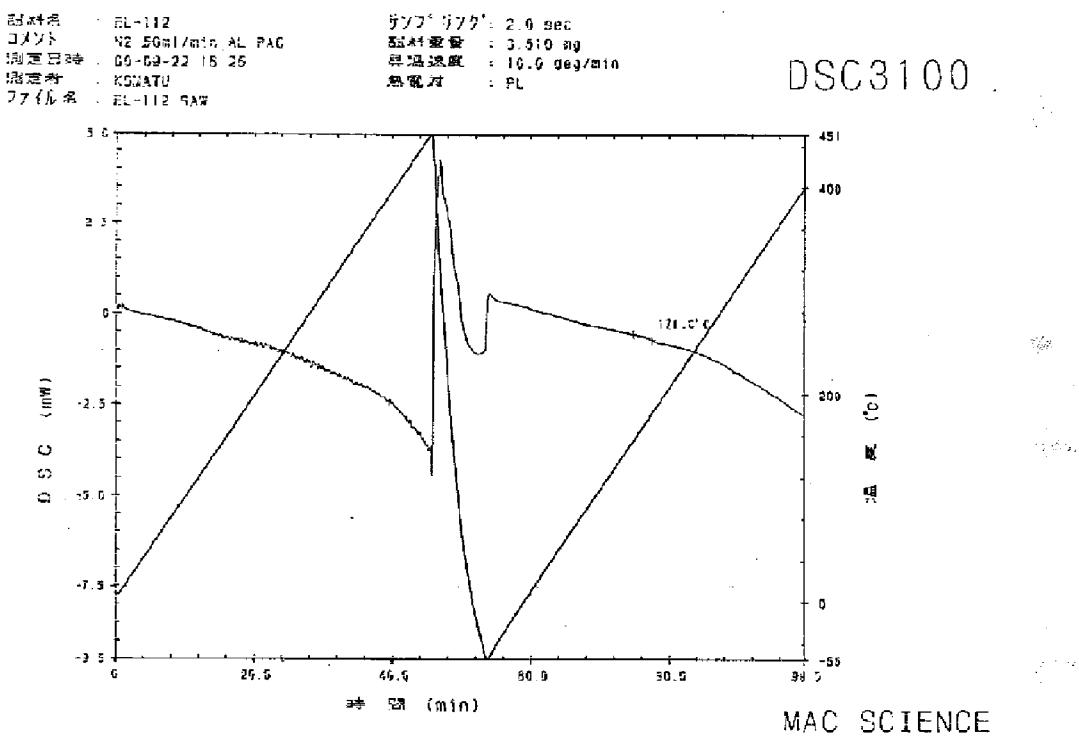
【図2】



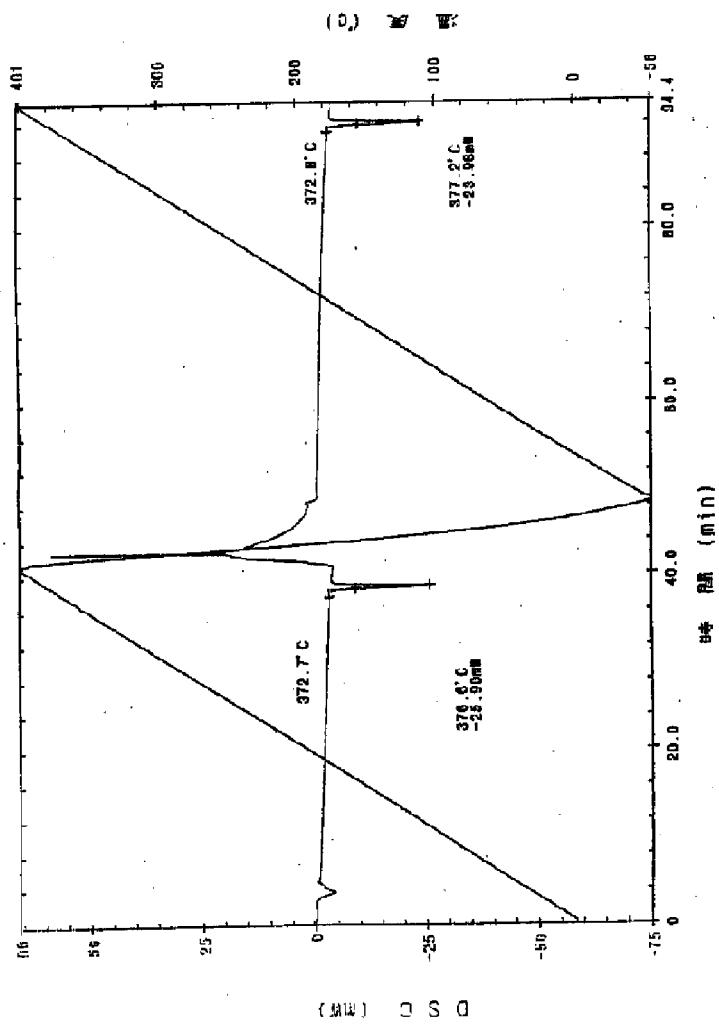
【図4】



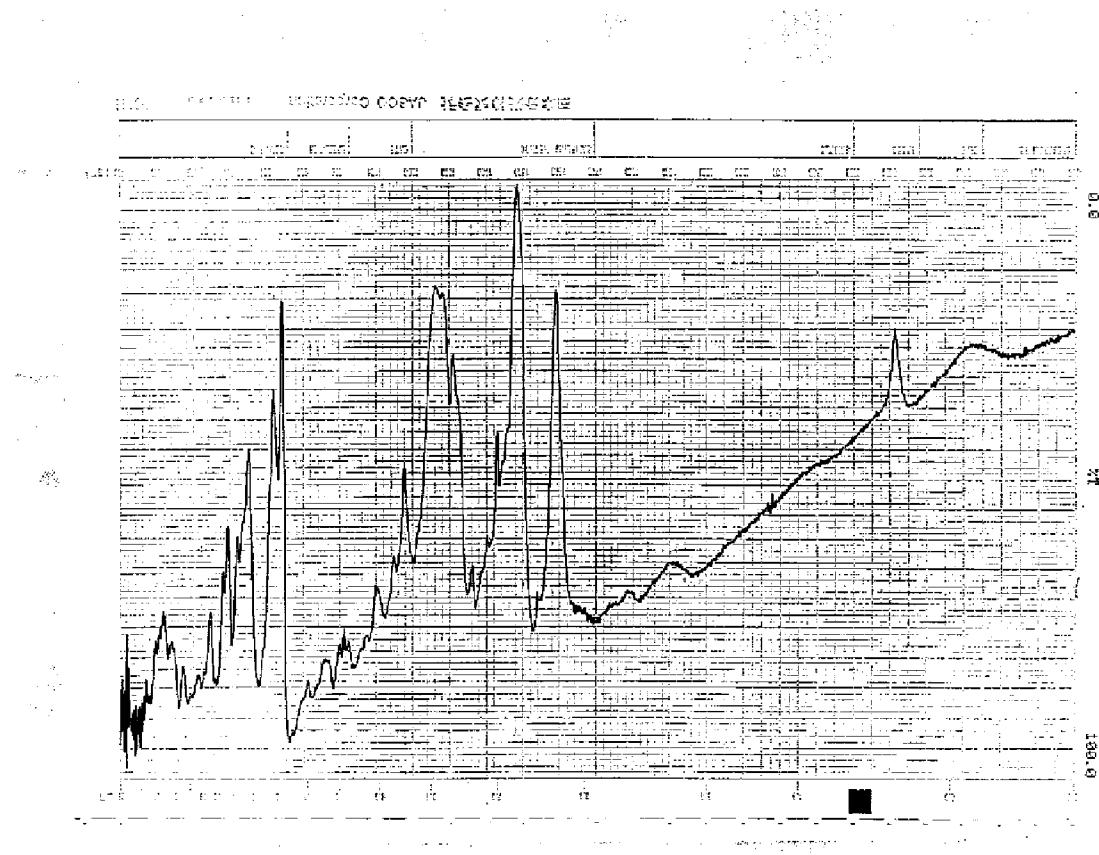
【図5】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

(72)発明者 小松 志保子  
茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化  
学工業株式会社筑波研究所内

(72)発明者 草野 重  
茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化  
学工業株式会社筑波研究所内

F ターム(参考) 3K007 AB11 AB14 DA01 DB03 EB00  
4H006 AA01 AA03 AB78